

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018964

International filing date: 13 December 2004 (13.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-423317  
Filing date: 19 December 2003 (19.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

13.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日  
Date of Application:

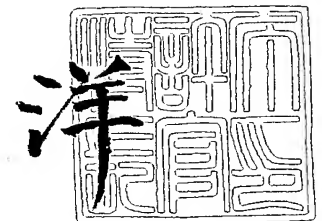
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 2 3 3 1 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 4 2 3 3 1 7 ]

出      願      人            出 光 興 産 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 1 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



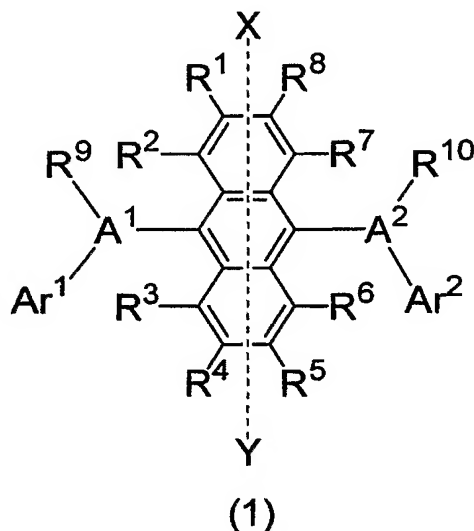
【書類名】 特許願  
【整理番号】 IK9503  
【提出日】 平成15年12月19日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
    【氏名】 窪田 峰行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
    【氏名】 舟橋 正和  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地  
    【氏名】 細川 地潮  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183646  
    【氏名又は名称】 出光興産株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100078732  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大谷 保  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100081765  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 東平 正道  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003171  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0000937  
    【包括委任状番号】 0000761

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式（１）で表される非対称アントラセン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

## 【化 1】



（式中、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 10～20 の縮合芳香族環基である。

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数 6～50 の芳香族環基である。

$R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

ただし、一般式（１）において、中心のアントラセンの 9 位及び 10 位に、該アントラセン上に示す X-Y 軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。）

## 【請求項 2】

前記非対称アントラセン誘導体が、4 位に置換基を有するナフタレン-1-イル基及び／又は置換もしくは無置換の核炭素数 12～20 の縮合芳香族環基を有する請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

## 【請求項 3】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光帯域が、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 4】

前記発光層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を単独もしくは混合物の成分として含有する請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 5】

前記有機薄膜層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料をホスト材料として含有する請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記発光層が、さらにアリアルアミン化合物を含有する請求項 3～5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

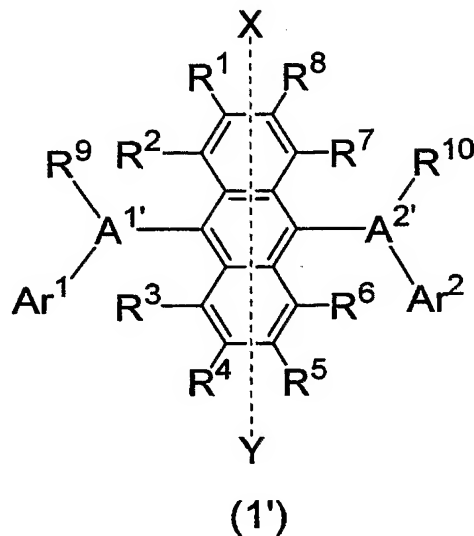
【請求項 7】

前記発光層が、さらにスチリルアミン化合物を含有する請求項 3～5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

下記一般式 (1') で表される非対称アントラセン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 2】



(式中、 $A^{1'}$  及び  $A^{2'}$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 10～20 の縮合芳香族環基であり、 $A^{1'}$  及び  $A^{2'}$  の少なくとも一方は、4 位に置換基を有するナフタレン-1-イル基又は置換もしくは無置換の核炭素数 12～20 の縮合芳香族環基である。

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数 6～50 の芳香族環基である。

$R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基である。

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

ただし、一般式 (1') において、中心のアントラセンの 9 位及び 10 位に、該アントラセン上に示す X-Y 軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。) )

## 【書類名】明細書

【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料、それを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料、それを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関し、さらに詳しくは、発光効率が高く長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子、それを実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C.W. Tang, S.A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ（Applied Physics Letters）, 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

## 【0003】

また、発光材料としてはトリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等）。

また、発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子が、特許文献4に開示されている。このようなアントラセン誘導体は青色発光材料として用いられるが、素子寿命を伸ばすことが望まれていた。アントラセンの9, 10位にナフチル基を有する材料が特許文献5に、アントラセンの9, 10位にフルオランテン基を有する素子材料が特許文献6に開示されている。これらのアントラセン誘導体も青色発光材料として用いられるが、やはり素子寿命の改善が求められていた。さらに、特許文献7に種々のアントラセン誘導体を正孔輸送材料として用いることが開示されている。しかしながら、発光材料としての評価は未だ成されていなかった。

## 【0004】

【特許文献1】特開平8-239655号公報

【特許文献2】特開平7-138561号公報

【特許文献3】特開平3-200289号公報

【特許文献4】特開平8-012600号公報

【特許文献5】特開平11-3782号公報

【特許文献6】特開2001-257074号公報

【特許文献7】特開2000-182776号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、発光効率が高く、長寿命な有機EL素子、それを実現する有機EL素子用発光材料及び有機EL素子用材料を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

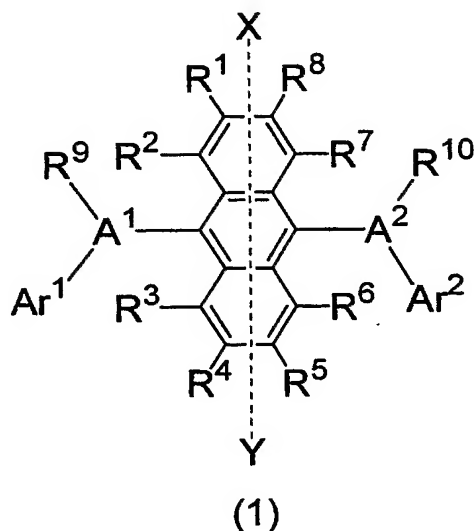
## 【0006】

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表される非対称型の特定のアントラセン構造を有する化合物を有機EL素子における発光材料として用いると、発光効率が高く、寿命が長い有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される非対称アントラセン誘導体からなる有機EL素子用材料、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(1)で表される非対称アントラセン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

## 【0007】

## 【化1】



## 【0008】

(式中、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環基である。

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基である。

$R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基である。

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

ただし、一般式(1)において、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラ

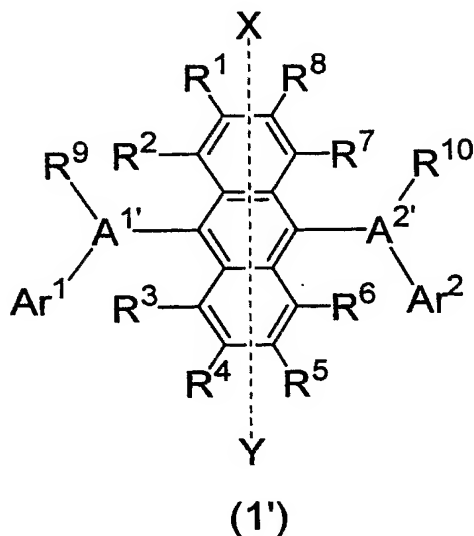
セン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。)

【0009】

また、本発明は、下記一般式(1')で表される非対称アントラセン誘導体からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

下記一般式(1')で表される非対称アントラセン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化2】



(式中、A<sup>1'</sup>及びA<sup>2'</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環基であり、A<sup>1'</sup>及びA<sup>2'</sup>の少なくとも一方は、4位に置換基を有するナフタレン-1-イル基又は置換もしくは無置換の核炭素数12～20の縮合芳香族環基である。

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、前記と同じ。

ただし、一般式(1')において、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラセン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。)

【発明の効果】

【0010】

本発明の非対称アントラセン誘導体を有機EL素子用発光材料もしくは有機EL素子用材料として用いた有機EL素子は、発光効率が高く、長寿命である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の有機EL素子用発光材料は、上記一般式(1)で表される非対称アントラセン誘導体からなる。

本発明で用いる一般式(1)の非対称アントラセン誘導体は、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラセン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。

ここで、X-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はないとは、好ましくは一般式(1)において以下のような構造となっていることを言う。

(I) A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が異なる。

(II) A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が同じ場合は、

(II-i) Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>が異なる。

(II-ii) R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>が異なる。

(II-iii) Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>が同じかつR<sup>9</sup>がR<sup>10</sup>同じ場合、

(II-iii-1) A<sup>1</sup>におけるアントラセン環9位との結合位置と、A<sup>2</sup>におけるアントラセン環10位との結合位置が異なる。



(II-iii-2)  $Ar^1$  及び  $Ar^2$  が共に水素原子でない場合、 $A^1$  における  $Ar^1$  の結合位置と、 $A^2$  における  $Ar^2$  の結合位置が異なる。

(II-iii-3)  $R^9$  及び  $R^{10}$  が共に水素原子でない場合、 $A^1$  における  $R^9$  の結合位置と、 $A^2$  における  $R^{10}$  の結合位置が異なる。

#### 【0012】

一般式 (1) において、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 10~20 (好ましくは核炭素数 10~16) の縮合芳香族環基である。

$A^1$  及び  $A^2$  の置換もしくは無置換の縮合芳香族環基としては、例えば、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナンスリル基、2-フェナンスリル基、3-フェナンスリル基、4-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基等が挙げられる。

これらの中でも好ましくは、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナンスリル基である。

#### 【0013】

一般式 (1) において、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数 6~50 (好ましくは核炭素数 6~16) の芳香族環基である。

#### 【0014】

$Ar^1$  と  $Ar^2$  の置換もしくは無置換の芳香族環基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナンスリル基、2-フェナンスリル基、3-フェナンスリル基、4-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

これらの中でも好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナンスリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基である。

#### 【0015】

一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6~50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数 5~50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1~50 のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1~50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6~50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5~50 のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5~50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1~50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。

#### 【0016】

$R^1 \sim R^{10}$  の置換もしくは無置換の芳香族環基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナンスリル基、2-フェナンスリル基、3-フェナンスリル基、4-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

ル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-ト-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-ト-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

#### 【0017】

$R^1 \sim R^{10}$ の置換もしくは無置換の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3

ーイル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-*t*-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-*t*-ブチル-1-インドリル基、4-*t*-ブチル-1-インドリル基、2-*t*-ブチル-3-インドリル基、4-*t*-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

#### 【0018】

$R^1 \sim R^{10}$ の置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1, 2-ジブromoエチル基、1, 3-ジブromoイソプロピル基、2, 3-ジブromo-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^{10}$ の置換もしくは無置換のシクロアルキル基の例としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

#### 【0019】

$R^1 \sim R^{10}$ の置換もしくは無置換のアルコキシ基は、-OYで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒド

ロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

#### 【0020】

$R^1 \sim R^{10}$ の置換もしくは無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*tert*-ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

#### 【0021】

$R^1 \sim R^{10}$ の置換もしくは無置換のアリールオキシ基は、-OY' と表され、Y' の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナンスリル基、2-フェナンスリル基、3-フェナンスリル基、4-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、*p*-ターフェニル-4-イル基、*p*-ターフェニル-3-イル基、*p*-ターフェニル-2-イル基、*m*-ターフェニル-4-イル基、*m*-ターフェニル-3-イル基、*m*-ターフェニル-2-イル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、*p*-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-*tert*-ブチル-*p*-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-

フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-ト-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-ト-ブチル-1-インドリル基、4-ト-ブチル-1-インドリル基、2-ト-ブチル-3-インドリル基、4-ト-ブチル-3-インド

リル基等が挙げられる。

【0 0 2 2】

[illegible]

ル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-*t*-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-*t*-ブチル-1-インドリル基、4-*t*-ブチル-1-インドリル基、2-*t*-ブチル-3-インドリル基、4-*t*-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

### 【0023】

$R^1 \sim R^{10}$ の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基は $-COOZ$ と表され、 $Z$ の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブromoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1, 2-ジブromoエチル基、1, 3-ジブromoイソプロピル基、2, 3-ジブromo-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

### 【0024】

$R^1 \sim R^{10}$ のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

前記 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 及び $R^1 \sim R^{10}$ の示す基における置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシ基などが挙げられる。

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよく、環状構造としては、ベンゼン環等

の不飽和 6 員環の他、飽和もしくは不飽和の 5 員環又は 7 員環構造等が挙げられる。

また、本発明において、前記一般式 (1) で表される非対称アントラセン誘導体が、4 位に置換基を有するナフタレン-1-イル基及び／又は置換もしくは無置換の核炭素数 12～20 の縮合芳香族環基を有すると好ましい。この置換基としては、前記前記  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  及び  $R^1 \sim R^{10}$  の示す基における置換基と同様のものが挙げられる。

#### 【0025】

本発明の有機 EL 素子用材料は、上記一般式 (1') で表される非対称アントラセン誘導体からなる。

一般式 (1') は、前記一般式 (1) において、 $A^{1'}$  及び  $A^{2'}$  が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 10～20 の縮合芳香族環基であり、 $A^{1'}$  及び  $A^{2'}$  の少なくとも一方は、4 位に置換基を有するナフタレン-1-イル基又は置換もしくは無置換の核炭素数 12～20 の縮合芳香族環基であると限定したものであり、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、前記と同じであるため、これら各基の具体例、好ましい基、置換基の例は、前記で説明したものと同一である。また、一般式 (1) 同様に、一般式 (1') において、中心のアントラセンの 9 位及び 10 位に、該アントラセン上に示す X-Y 軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。

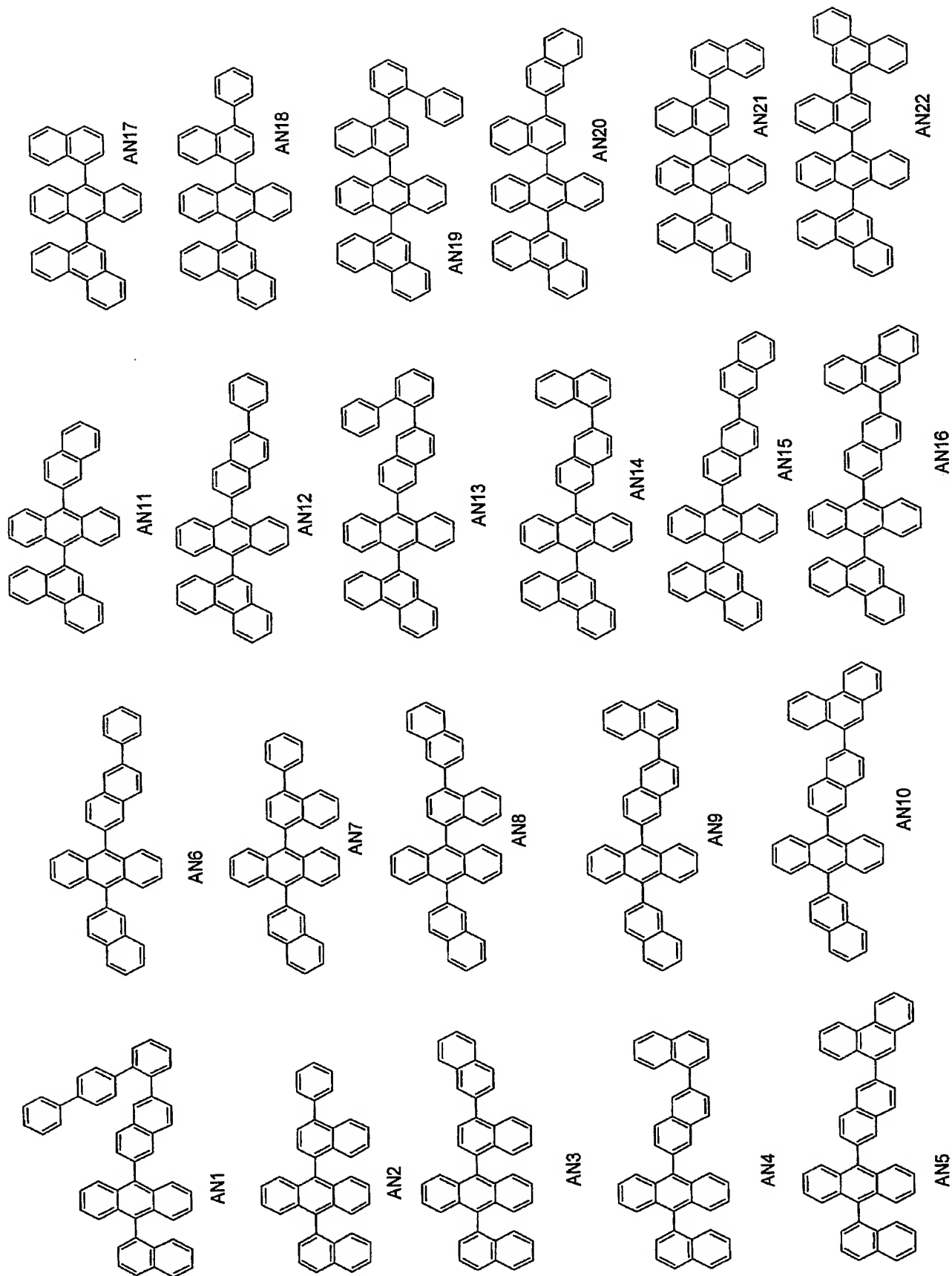
一般式 (1') は一般式 (1) に含まれるので、以下単に一般式 (1) と言った場合には一般式 (1') も含んでいる。

#### 【0026】

本発明における一般式 (1) で表される非対称アントラセン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

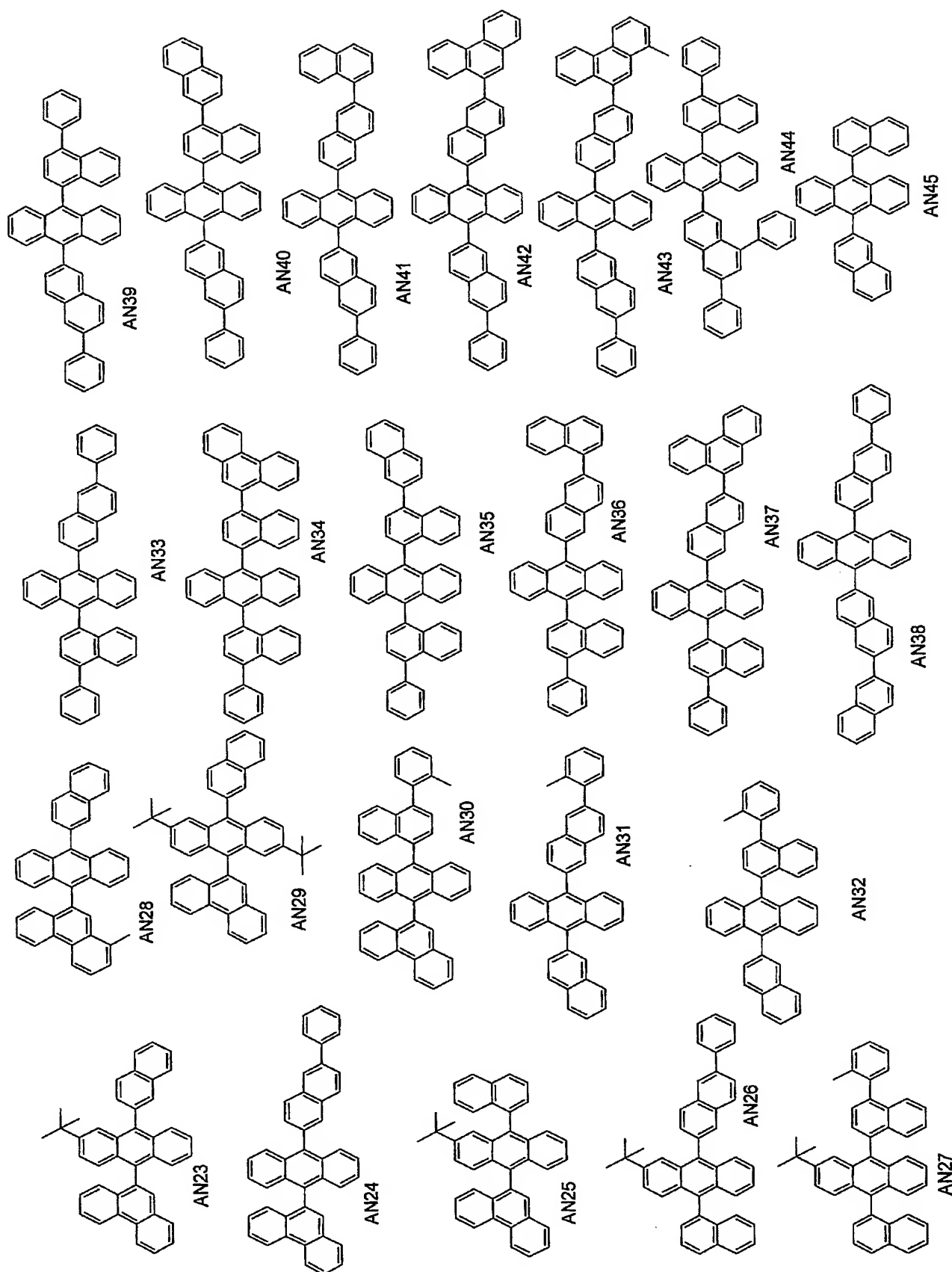


【化 3】



【0027】

【化 4】



本発明の一般式（１）で表される非対称アントラセン誘導体は、公知の方法によりハロゲン化アリール化合物とアントラセンボロン酸化合物を出発原料として、鈴木カップリング反応・ハロゲン化反応・ホウ酸化反応を適宜組み合わせて、合成することができる。以下にその合成スキームを示す。

【0029】



## 【0030】

鈴木カップリング反応は、これまでに数多くの報告 (Chem. Rev., Vol. 95, No. 7, 2457 (1995) 等) がなされており、これらに記載の反応条件で実施することができる。

反応は、通常、常圧下、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気下で実施されるが、必要に応じて加圧条件下に実施することも出来る。反応温度は15～300℃の範囲であるが、特に好ましくは30～200℃である。

反応溶媒としては、水、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタンなどのハロゲン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類などを単一又は混合して使用することができる。これらの中で、好ましくは、トルエン、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン、水である。溶媒の使用量はアリアルボン酸又はその誘導体に対して、通常3～50重量倍、好ましくは4～20重量倍である。

反応に用いる塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、ふっ化カリウム、フッ化セシウム、塩化セシウム、臭化セシウム、炭酸セシウム、リン酸カリウム、メトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシリチウム等が挙げられ、好ましくは炭酸ナトリウムである。これらの塩基の使用量は、アリアルボン酸又はその誘導体に対して、通常0.7～10モル当量、好ましくは0.9～6モル当量である。

## 【0031】

反応に用いる触媒としては、例えば、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム等のパラジウム触媒、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]ニッケル、ジクロロ[ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ニッケル等のニッケル触媒等が挙げられ、好ましくはテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムである。これらの触媒の使用量はハロゲン化アリアル化合物に対して、通常0.001～1モル当量、好ましくは0.01～0.1モル当量である。

ハロゲン化アリアル化合物のハロゲンとしては、例えば、ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子等が挙げられ、好ましくはヨウ素原子、臭素原子である。

ハロゲン化反応におけるハロゲン化剤は特に限定されるものではないが、例えば、N-ハロゲン化コハク酸イミドが好適に用いられる。ハロゲン化剤の使用量はアリアル化合物に対し、通常0.8～10モル当量、好ましくは1～5モル当量である。

反応は、通常、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気下、不活性溶媒中で実施される。使用される不活性溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、キシレンメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、水等が挙げられ、好ましくはN, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンである。溶媒の使用量はアリアル化合物に対し、通常3～50重量倍、好ましくは5～20重量倍である。反応温度は、通常0℃～200℃で実施され、好ましくは20℃～120℃である。

## 【0032】

ホウ酸化反応は、既知の方法（日本化学会編・実験化学講座第4版24巻61～90頁やJ. Org. Chem., Vol. 60, 7508（1995）等）により実施することが可能である。例えば、ハロゲン化アリール化合物のリチオ化もしくはグリニャール反応を経由する反応の場合、通常、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気下で実施され、反応溶媒としては不活性溶媒が用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類を単一もしくは混合溶媒として用いることができ、好ましくはジエチルエーテル、トルエンである。溶媒の使用量は、ハロゲン化アリール化合物に対し通常3～50重量倍、好ましくは4～20重量倍である。

リチオ化剤としては、例えば、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム、メチルリチウム等のアルキル金属試薬、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビストリメチルシリルアミド等のアミド塩基を用いることができ、好ましくはn-ブチルリチウムである。また、グリニャール試薬は、ハロゲン化アリール化合物と金属マグネシウムの反応により調製することができる。ホウ酸化剤であるホウ酸トリアルキルとしては、例えば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリブチル等を使用することができ、好ましくはホウ酸トリメチル、ホウ酸トリイソプロピルである。

リチオ化剤及び金属マグネシウムの使用量は、それぞれハロゲン化アリール化合物に対し、通常1～10モル当量、好ましくは1～2モル当量であり、ホウ酸トリアルキルの使用量は、ハロゲン化アリール化合物に対し、通常1～10モル当量、好ましくは1～5モル当量である。反応温度は、通常-100～50℃、好ましくは-75～10℃である。

#### 【0033】

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記有機EL素子用発光材料又は有機EL素子用材料を単独もしくは混合物の成分として含有する。

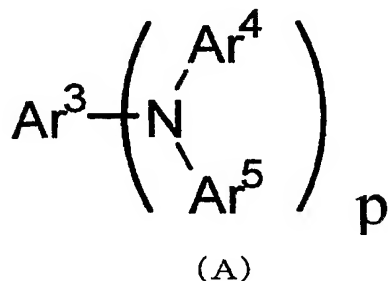
前記発光層が、前記有機EL素子用発光材料又は有機EL素子用材料を単独もしくは混合物の成分として含有すると好ましい。

前記有機薄膜層が、前記有機EL素子用発光材料又は有機EL素子用材料をホスト材料として含有すると好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、前記発光層が、さらにアリールアミン化合物及び／又はスチリルアミン化合物を含有すると好ましい。

スチリルアミン化合物としては、下記一般式（A）で表されるものが好ましい。

#### 【化6】



#### 【0034】

（式中、Ar<sup>3</sup> は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリール基から選ばれる基であり、Ar<sup>4</sup> 及びAr<sup>5</sup> は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～20の芳香族環基であり、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup> 及びAr<sup>5</sup> は置換されていてもよい。p は1～4の整数である。さらに好ましくはAr<sup>4</sup> 又はAr<sup>5</sup> の少なくとも一方はスチリル

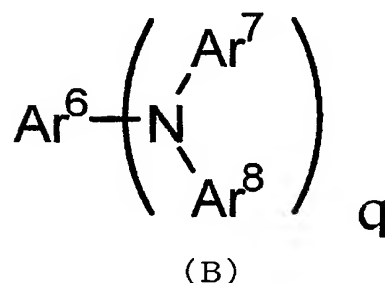
基で置換されている。)

ここで、炭素数が6～20の芳香族環基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

【0035】

アリールアミン化合物としては、下記一般式 (B) で表されるものが好ましい。

【化7】



(式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$  は、置換もしくは無置換の核炭素数5～40のアリール基である。 $q$  は1～4の整数である。)

【0036】

ここで、核炭素数が5～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフエニル基、ベンゾチオフエニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基等が挙げられる。なお、このアリール基の好ましい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基 (エチル基、メチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基 (エトキシ基、メトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0037】

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常 (8) の構成が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

この有機 EL 素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機 EL 素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700 nm の可視領域の光の透過率が 50% 以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

#### 【0038】

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

#### 【0039】

次に、陽極は、正孔を正孔輸送層または発光層に注入する役割を担うものであり、4.5 eV 以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金 (ITO)、酸化錫 (NE SA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また陰極としては、電子輸送層または発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が 10% より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百  $\Omega/\square$  以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常 10 nm～1  $\mu$ m、好ましくは 10～200 nm の範囲で選択される。

#### 【0040】

本発明の有機 EL 素子においては、発光層は、

(i) 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

(ii) 輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

(iii) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB 法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB 法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭 57-51781 号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光層に、本発明の発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

#### 【0041】

次に、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 5.5 eV 以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば  $10^4 \sim 10^6$  V/cm の電界印加時に、少なくとも  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。このような材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機 EL 素子の正孔注入層



に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

#### 【0042】

具体例としては、例えば、トリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。また米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル（以下NPDと略記する）、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下MTDAT Aと略記する）等を挙げることができる。

## 【0043】

また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

正孔注入、輸送層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入、輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入、輸送層は正孔輸送帯域に本発明の化合物を含有していれば、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、または前記正孔注入、輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入、輸送層を積層したものであってもよい。

## 【0044】

また、有機半導体層は発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、10～10<sup>5</sup> S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

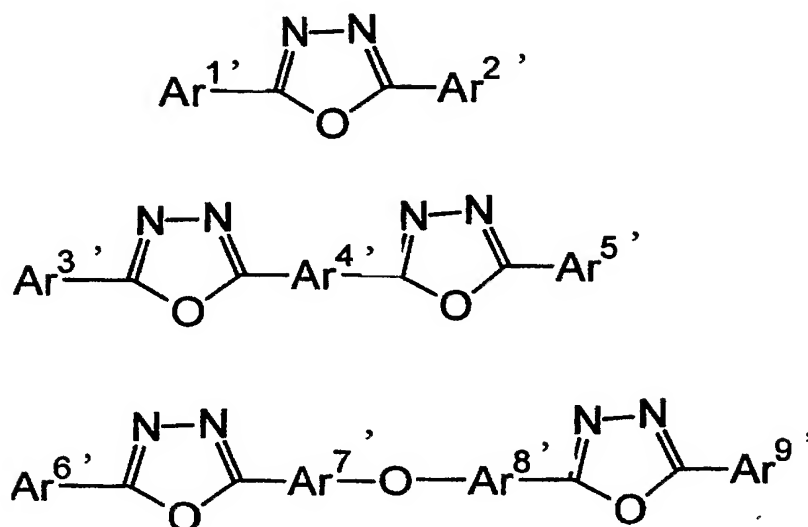
## 【0045】

次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体やオキサジアゾール誘導体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

## 【0046】

一方、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

## 【化8】



(式中Ar<sup>1'</sup>, Ar<sup>2'</sup>, Ar<sup>3'</sup>, Ar<sup>5'</sup>, Ar<sup>6'</sup>, Ar<sup>9'</sup>はそれぞれ置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。またAr<sup>4'</sup>, Ar<sup>7'</sup>, Ar<sup>8'</sup>は置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)。

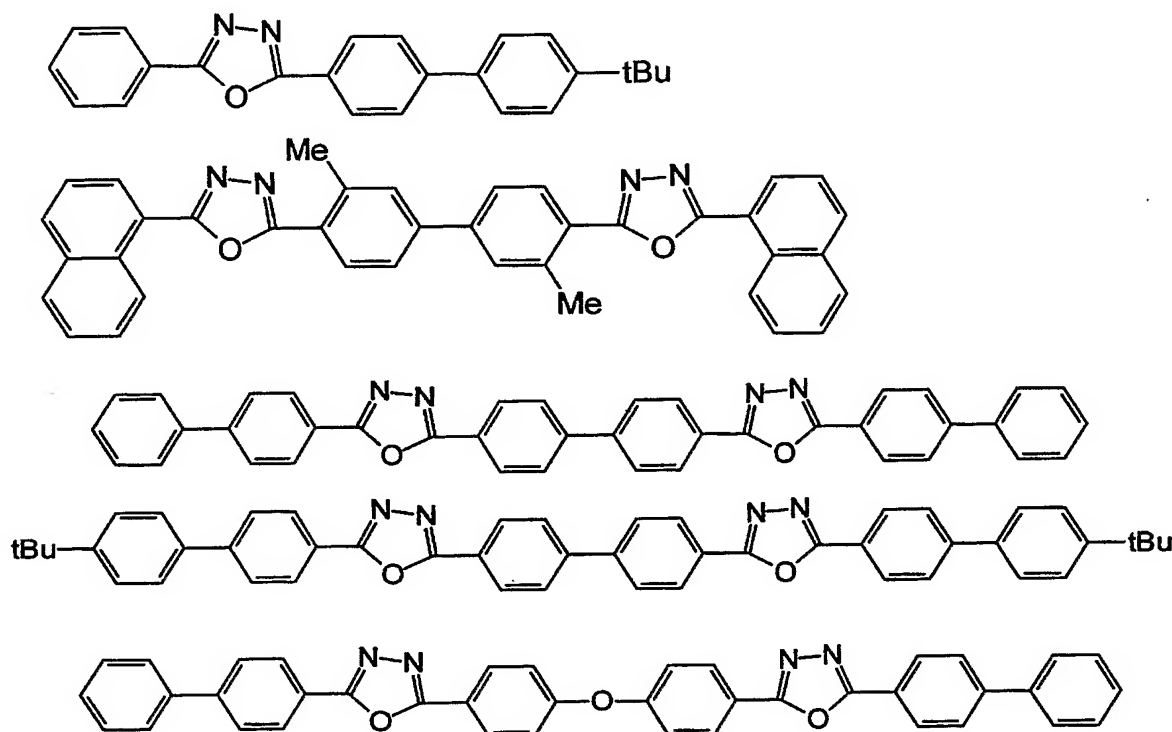
ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基

、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

#### 【0047】

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のことを挙げるができる。

#### 【化9】



#### 【0048】

本発明の有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域または陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）およびCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、およびBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、RbおよびCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbまたはCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組合

せも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

#### 【0049】

本発明においては陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ および $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、および $\text{CaSe}$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ および $\text{NaCl}$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  および $\text{BeF}_2$  といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、SbおよびZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0050】

次に、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、 $\text{Al/Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al/LiO}_2$ 、 $\text{Al/LiF}$ 、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm~1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50~200 nmである。

#### 【0051】

また、一般に、有機EL素子は、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入しても良い。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの混合物や積層物を用いてもよい。

#### 【0052】

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法に

より陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

#### 【0053】

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

#### 【0054】

次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。この発光層の形成も、本発明に係る発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により、発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は $10\sim 40\text{nm}$ の範囲が好ましい。

#### 【0055】

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

#### 【0056】

本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、前記一般式(1)で示される化合物を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、ピンホール等の欠陥や、効率を良くするため、通常は数nmから $1\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、 $5\sim 40\text{V}$ の電圧を印加すると発光が観測できる。また逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【実施例】

#### 【0057】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

## 合成例 1 (1-ブロモ-4-フェニルナフタレンの合成)

市販の 1, 4-ジブロモナフタレン 15g、フェニルボロン酸 7.7g、及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1.8g を混合し、アルゴン置換した。トルエン 200ml、及び 2M 炭酸ナトリウム水溶液 90ml を加え、7 時間加熱還流した。

放冷後、トルエンで有機層を抽出し、水・飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、目的の 1-ブロモ-4-フェニルナフタレン 8.9g (収率 60%) を白色結晶として得た。

## 合成例 2 (1-ブロモ-4-(ナフタレン-2-イル)ナフタレンの合成)

合成例 1 において、フェニルボロン酸の代わりに 2-ナフタレンボロン酸を用いた以外は同様の方法により、目的の 1-ブロモ-4-(ナフタレン-2-イル)ナフタレン 7.5g (収率 43%) を白色結晶として得た。

## 合成例 3 (2-(ビフェニル-2-イル)-6-ブロモナフタレンの合成)

市販の 2, 6-ジブロモナフタレン 15g、2-ビフェニルボロン酸 12.5g、及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1.8g を混合し、アルゴン置換した。トルエン 250ml、及び 2M 炭酸ナトリウム水溶液 90ml を加え、7 時間加熱還流した。

放冷後、トルエンで有機層を抽出し、水・飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、目的の 2-(ビフェニル-2-イル)-6-ブロモナフタレン 10.9g (収率 58%) を白色結晶として得た。

## 【0058】

## 合成例 4 (9-(ナフタレン-2-イル)アントラセンの合成)

9-ブロモアントラセン 22.5g、2-ナフタレンボロン酸 15.8g、及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 2.0g を混合し、アルゴン置換した。トルエン 150ml、及び 2M 炭酸ナトリウム水溶液 140ml を加え、7 時間加熱還流した。

放冷後、析出晶を濾別しエタノール、トルエンにて洗浄した。得られた結晶をトルエンから再結晶、ろ過・乾燥することにより、目的の 9-(ナフタレン-2-イル)アントラセン 23.1g を得た (収率 87%)。

## 合成例 5 (9-ブロモ-10-(ナフタレン-2-イル)アントラセンの合成)

9-(ナフタレン-2-イル)アントラセン 23.1g を DMF (シメチルホルムアミド) 250ml に分散し、室温で NBS (N-ブロモスクシンイミド) 14.9g DMF 溶液 (150ml) を滴下した。室温で 7 時間攪拌した後、一晚放置した。水 200ml を加え、析出晶を濾別、エタノールで十分に洗浄、乾燥することにより、目的の 9-ブロモ-10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン 28.8g をベージュ色結晶として得た (収率 99%)。

## 合成例 6 (10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-ボロン酸の合成)

アルゴン雰囲気下、9-ブロモ-10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン 28.8g に脱水トルエン 150ml、脱水エーテル 150ml を加え、-63℃ に冷却した。1.58M ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液 58ml を滴下し、-63℃ で 30 分間攪拌後、-10℃ まで昇温した。再び -70℃ まで冷却し、ボロン酸トリメチルエステル 23.4ml 脱水エーテル溶液を徐々に滴下した。-70℃ にて 2 時間攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。一晚放置後、10% 塩酸水溶液で酸性化し、トルエンで 2 回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、トルエン/ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで目的の 10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-ボロン酸 17g をベージュ色結晶として得た (収率 65%)。

## 【0059】

## 合成例 7 (9-フェナンスレンボロン酸の合成)

9-ブロモフェナンスレン 38.6g に脱水トルエン 80ml、脱水 THF (テトラヒドロフラン) 160ml を加え、-40℃ に冷却した。1.58M ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液 106ml を滴下し、-40℃ で 30 分間攪拌後、-10℃ まで昇温した。再び -70℃ まで冷却し、ボロン酸トリメチルエステル 50.0ml 脱水 THF 溶液を徐々に滴下した。-70℃ にて 2 時間攪

拌した後、徐々に室温まで昇温した。一晚放置後、10%塩酸水溶液100mlを加えて攪拌し、トルエンで2回抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、トルエン/ヘキサンから結晶化、ろ過・乾燥することで目的の9-フェナンスレンボロン酸21.5gを淡茶色結晶として得た(収率64%)。

合成例8 (10-(フェナンスレン-9-イル)アントラセン-9-ボロン酸の合成)

合成例4~6において、出発原料として2-ナフタレンボロン酸の代わりに9-フェナンスレンボロン酸を用いた以外は、同様の方法により10-(フェナンスレン-9-イル)アントラセン-9-ボロン酸を合成した。

#### 【0060】

製造例1 (化合物AN7の合成)

1-ブロモ-4-フェニルナフタレン 5.0g, 10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-ボロン酸7.38g、及びテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.61gを混合し、アルゴン置換した。DME(ジメトキシエタン)100ml及び2M炭酸ナトリウム水溶液30mlを加え、10時間加熱還流した。

放冷後、析出晶を濾別し、水、メタノール、トルエンにて洗浄した。得られた結晶をトルエンから再結晶、ろ過・乾燥することにより、目的の化合物AN7 6.37gをクリーム色結晶として得た(収率71%)。

この化合物のFD-MS(フィールドディソープションマス分析)は、 $C_{40}H_{26}=506$ に対し、 $m/z$ (測定値)=506であることから、目的化合物であると確認した。

製造例2 (化合物AN8の合成)

製造例1において、1-ブロモ-4-フェニルナフタレンの代わりに1-ブロモ-4-(ナフタレン-2-イル)ナフタレンを用いた以外は、同様の方法により目的の化合物AN8をクリーム色結晶として得た(収率63%)。

この化合物のFD-MSは、 $C_{44}H_{28}=556$ に対し、 $m/z=556$ であることから、目的化合物であると確認した。

#### 【0061】

製造例3 (化合物AN11の合成)

製造例1において、1-ブロモ-4-フェニルナフタレンの代わりに2-ブロモナフタレンを、10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-ボロン酸の代わりに10-(フェナンスレン-9-イル)アントラセン-9-ボロン酸を用いた以外は、同様の方法により目的の化合物AN11をクリーム色結晶として得た(収率67%)。

この化合物のFD-MSは、 $C_{38}H_{24}=480$ に対し、 $m/z=480$ を与えた。

製造例4 (化合物AN13の合成)

製造例1において、1-ブロモ-4-フェニルナフタレンの代わりに2-(ビフェニル-2-イル)-6-ブロモナフタレンを、10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-ボロン酸の代わりに10-(フェナンスレン-9-イル)アントラセン-9-ボロン酸を用いた以外は、同様の方法により目的の化合物AN13をクリーム色結晶として得た(収率67%)。

この化合物のFD-MSは、 $C_{50}H_{32}=632$ に対し、 $m/z=632$ を与えた。

製造例5 (化合物AN45の合成)

製造例1において、1-ブロモ-4-フェニルナフタレンの代わりに1-ブロモナフタレンを用いた以外は、同様の方法により目的の化合物AN45をクリーム色結晶として得た(収率69%)。

この化合物のFD-MSは、 $C_{34}H_{22}=430$ に対し、 $m/z=430$ を与えた。

#### 【0062】

実施例1 (有機EL素子の製造)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うように

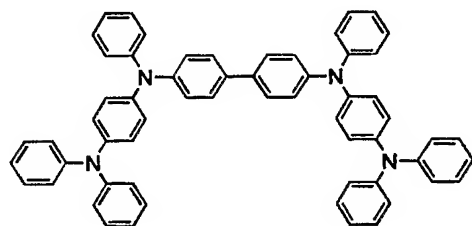


して膜厚 60 nm の下記 N, N' -ビス (N, N' -ジフェニル-4-アミノフェニル) -N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜 (以下「TPD 232 膜」) を成膜した。この TPD 232 膜は、正孔注入層として機能する。次に、この TPD 232 膜上に膜厚 20 nm の下記 N, N, N', N' -テトラ (4-ビフェニル) -ジアミノビフェニレン層 (以下「TBDB 層」) を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに膜厚 40 nm の前記化合物 AN 7 を蒸着し成膜した。同時に発光材料として、下記のスチリル基を有するアミン化合物 D1 を AN 7 に対し、重量比 AN 7 : D1 = 40 : 3 で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 10 nm の Alq 膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントである Li (Li 源: サエスゲッター社製) と下記 Alq を二元蒸着させ、電子注入層 (又は陰極) として Alq : Li 膜 (膜厚 10 nm) を形成した。この Alq : Li 膜上に金属 Al を蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 素子を作製した。

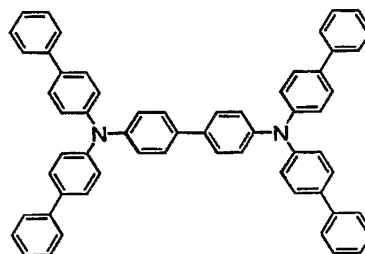
得られた有機 EL 素子について、発光効率を測定し、さらに初期輝度を 1000 nit として半減寿命を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0063】

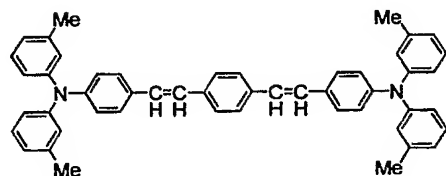
【化 10】



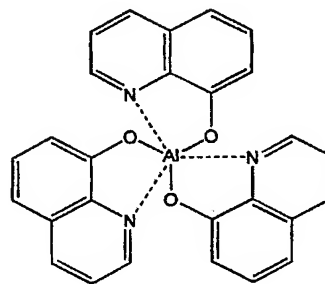
TPD232



TBDB



D1



Alq

【0064】

実施例 2 ~ 5 (有機 EL 素子の製造)

実施例 1 において、発光層の材料として化合物 AN 7 の代わりに表 1 に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、実施例 1 と同様にして発光効率及び半減寿命を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

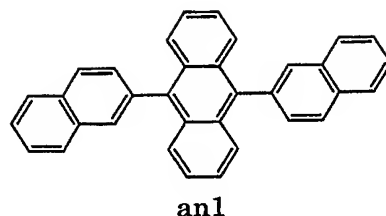
【0065】

比較例 1

実施例 1 において、発光層の材料として化合物 AN 7 の代わりに下記 an 1 を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製し、実施例 1 と同様にして発光効率及び半減寿命を測定した。それらの結果を表 1 に示す。



【化11】



【0066】

【表1】

表 1

	発光層の化合物	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (時間)
実施例 1	AN7/D1	10.9	4,200
実施例 2	AN8/D1	10.8	4,200
実施例 3	AN11/D1	11.0	5,800
実施例 4	AN13/D1	10.8	3,700
実施例 5	AN45/D1	10.0	3,000
比較例 1	an1/D1	9.0	2,200

【0067】

表1に示したように、実施例1～5の有機EL素子は、比較例1の素子に対して、発光効率が高く、長寿命であった。

【産業上の利用可能性】

【0068】

以上、詳細に説明したように、一般式(1)で表される非対称アントラセン誘導体からなる本発明の有機EL素子用発光材料又は有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、発光効率が高く、長寿命である。このため、長期間の継続使用が想定される有機EL素子として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光効率が高く、長寿命な有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、それを実現する有機EL素子用発光材料及び有機EL素子用材料を提供する。

【解決手段】 特定構造の非対称アントラセン誘導体からなる有機EL素子用発光材料及び有機EL素子用材料、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記有機EL素子用材料を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子である。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 4 2 3 3 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社